

DIN EN ISO 9831



ICS 17.200.10; 65.120; 67.120.01

**Futtermittel, tierische Produkte und Kot oder Urin –
Bestimmung des effektiven Brennwerths –
Verfahren mit der kalorimetrischen Bombe (ISO 9831:1998);
Deutsche Fassung EN ISO 9831:2003**

Animal feeding stuffs, animal products, and faeces or urine –
Determination of gross calorific value –
Bomb calorimeter method (ISO 9831:1998);
German version EN ISO 9831:2003

Aliments des animaux, produits d'origine animale et excréments ou urines –
Détermination de la valeur calorifique brute –
Méthode à la bombe calorimétrique (ISO 9831:1998);
Version allemande EN ISO 9831:2003

Gesamtumfang 32 Seiten

Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL) im DIN

Die Europäische Norm EN ISO 9831:2003 hat den Status einer Deutschen Norm.

Nationales Vorwort

Diese Europäische Norm fällt in den Zuständigkeitsbereich des Technischen Komitees CEN/TC 327 „Futtermittel — Probenahme- und Untersuchungsverfahren“ (Sekretariat: Niederlande). Die ihr zugrunde liegende Internationale Norm ISO 9831 ist im ISO/TC 34/SC 10 (Sekretariat: Niederlande) erarbeitet worden.

Eine Mitarbeit des DIN im beim Europäischen Komitee für Normung (CEN) zuständigen Arbeitsgremium CEN/TC 327 „Futtermittel — Verfahren zur Probenahme und Untersuchung“ erfolgt nicht. Thematisch zuständig ist der Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL).

Für die in diesem Dokument zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechende Deutsche Norm hingewiesen:

ISO 3696 siehe DIN ISO 3696

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN ISO 3696, *Wasser für analytische Zwecke — Anforderungen und Prüfungen; Identisch mit ISO 3696:1987.*

Deutsche Fassung

**Futtermittel, tierische Produkte und Kot oder Urin – Bestimmung
des effektiven Brennwertes – Verfahren mit der kalorimetrischen
Bombe (ISO 9831:1998)**

Animal feeding stuffs, animal products, and faeces or urine
– Determination of gross calorific value – Bomb calorimeter
method (ISO 9831:1998)

Aliments des animaux, produits d'origine animale et
excréments ou urines – Détermination de la valeur
calorifique brute – Méthode à la bombe calorimétrique
(ISO 9831:1998)

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 13. November 2003 angenommen.

Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist. Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim Management-Zentrum oder bei jedem CEN-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem Management-Zentrum mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Dänemark, Deutschland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Portugal, Schweden, Schweiz, der Slowakei, Spanien, der Tschechischen Republik, Ungarn und dem Vereinigten Königreich.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

Management-Zentrum: rue de Stassart, 36 B-1050 Brüssel

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Begriffe	4
4 Kurzbeschreibung	5
5 Reagenzien und Materialien	5
6 Geräte	6
7 Probenahme	8
8 Vorbereitung der Prüfprobe und der Prüfmenge	8
9 Verfahren	9
10 Korrekturen	11
11 Angabe der Ergebnisse	13
12 Präzisionsdaten	14
13 Prüfbericht	15
Anhang A (normativ) Bestimmung der effektiven Wärmekapazität des Kalorimeters	16
Anhang B (normativ) Besondere Verfahren für die Vorbereitung der Prüfprobe	18
Anhang C (informativ) Verfahren zur Überprüfung, ob die durchschnittliche Abweichung der Rate der Temperaturänderung innerhalb des festgelegten Grenzwertes liegt	20
Anhang D (informativ) Beispiele der Berechnung von Bestimmungen des kalorischen Wertes	22
Anhang E (informativ) Ergebnisse von Ringversuchen	27
Anhang F (informativ) Literaturhinweise	29
Anhang ZA (normativ) Normative Verweisungen auf internationale Publikationen mit ihren entsprechenden europäischen Publikationen	30

Vorwort

Der Text von ISO 9831:1998 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 34 „Agricultural food products“ der Internationalen Organisation für Normung (ISO) erarbeitet und als EN ISO 9831:2003 durch das Technische Komitee CEN/TC 327 „Futtermittel – Verfahren zur Probenahme und Untersuchung“ übernommen, dessen Sekretariat vom NEN gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis Mai 2004, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Mai 2004 zurückgezogen werden.

Entsprechend der CEN/CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Dänemark, Deutschland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Portugal, Schweden, Schweiz, Slowakei, Spanien, Tschechische Republik, Ungarn und Vereinigtes Königreich.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO 9831:1998 wurde vom CEN als EN ISO 9831:2003 ohne irgendeine Änderung als Europäische Norm genehmigt.

ANMERKUNG Die normativen Verweisungen auf Internationale Normen sind im Anhang ZA (normativ) aufgeführt.

1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm legt ein Verfahren zur Bestimmung des kalorischen Bruttowertes von Futtermitteln, tierischen Produkten und Kot oder Urin bei konstantem Volumen in einem adiabatischen, isothermen oder statischen Bombenkalorimeter fest.

Das mit diesem Verfahren gewonnene Ergebnis ist der kalorische Bruttowert der Prüfprobe bei konstantem Volumen, wobei das Wasser der Verbrennungsprodukte bei der Temperatur des Kalorimeters in den flüssigen Zustand kondensiert wird.

ANMERKUNG Die internationale Referenztemperatur von 25 °C für die Thermochemie wird als Referenztemperatur für den kalorischen Wert verwendet, obgleich die Temperaturabhängigkeit des kalorischen Wertes der Materialien, für die diese Internationale Norm gilt, gering ist (etwa $1 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Normen enthalten Festlegungen, die durch Verweisung in diesem Text Bestandteil der vorliegenden Internationalen Norm sind. Zum Zeitpunkt der Veröffentlichung waren die angegebenen Ausgaben gültig. Alle Normen unterliegen der Überarbeitung, und Vertragspartner, deren Vereinbarungen auf dieser Internationalen Norm basieren, werden jedoch gebeten, die Möglichkeit zu prüfen, ob die jeweils neuesten Ausgaben der im Folgenden genannten Normen angewendet werden können. Die Mitglieder von ISO und IEC führen Verzeichnisse der gegenwärtig gültigen Internationalen Normen.

ISO 651:1975, *Solid-stem calorimeter thermometers*.

ISO 652:1975, *Enclosed-scale calorimeter thermometers*.

ISO 1770:1981, *Solid-stem general purpose thermometers*.

ISO 1771:1981, *Enclosed-scale general purpose thermometers*.

ISO 1928:1995, *Solid mineral fuels — Determination of gross caloric value by the bomb calorimeter method, and calculation of net calorific value*.

ISO 3696:1987, *Water for laboratory use — Specifications and test methods*.

ISO 6496—¹⁾, *Animal feeding stuffs — Determination of moisture and volatile matter content*.

ISO 6498—²⁾, *Animal feeding stuffs — Preparation of test samples*.

3 Begriffe

Für die Anwendung dieser Internationalen Norm gelten die in ISO 1928 angegebenen Begriffe.

¹⁾ Wird noch veröffentlicht. (Überarbeitung von ISO 6496:1983)

²⁾ Wird noch veröffentlicht. (Überarbeitung von ISO 6498:1983)

4 Kurzbeschreibung

Verbrennung einer abgewogenen Menge der Prüfprobe in Sauerstoff in einem Bombenkalorimeter unter genormten Bedingungen. Berechnung des kalorischen Bruttowertes aus der Temperaturerhöhung des Wassers im Kalorimetergefäß und der mittleren effektiven Wärmekapazität des Kalorimeters. Es erfolgen Korrekturen für die durch den Zünder abgegebene Wärme, für thermochemische Bedingungen und im gegebenen Fall für Wärmeverluste des Kalorimeters in den Wassermantel.

5 Reagenzien und Materialien

Es dürfen nur Reagenzien anerkannter Analysenreinheit verwendet werden.

5.1 Wasser, das mindestens dem Reinheitsgrad 3 nach ISO 3696 entspricht.

5.2 Sauerstoff, frei von brennbaren Substanzen und unter einem Druck, bei dem die Kalorimeterbombe einen Füllungsdruck von 3 MPa erreicht.

ANMERKUNG 1 Durch einen elektrolytischen Prozess hergestellter Sauerstoff kann bis zu 4 % Wasserstoff enthalten und ist deshalb ungeeignet.

ANMERKUNG 2 1 MPa = 1 MN/m².

5.3 Zünder mit folgenden Bestandteilen:

5.3.1 Zünddraht aus Chromnickel (Durchmesser 0,16 mm bis 0,20 mm) oder Platin (Durchmesser 0,06 mm bis 0,10 mm).

5.3.2 Baumwollfaden, weiße Zellulose.

5.3.3 Polyethylenstreifen als dünne Folie von 30 mm × 5 mm.

5.4 Polyethylenbeutel, Größe 68 mm × 110 mm.

5.5 Polyethylenbeutel, Größe 50 mm × 55 mm und Masse von etwa 170 mg.

5.6 Silcagel, Pulver des Reinheitsgrades für Chromatographie.

5.7 Natriumhydroxidlösung, Standardmaßlösung, $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$.

5.8 Kontrollierte Methylorange-Indikatorlösung, $\rho = 1 \text{ g/l}$.

0,25 g Methylorange und 0,15 g Xylol-Cyanol FF werden in 50 ml Ethanol mit einem Volumenanteil von 95 % gelöst, der Ansatz wird mit Wasser auf 250 ml aufgefüllt.

5.9 Benzoessäure, nach den Normen für die Thermochemie und durch eine nationale Prüfbehörde zertifiziert.

Es darf keine Trocknung oder eine andere Behandlung als die Formung zu Tabletten erfolgen.

Der kalorische Bruttowert der Benzoessäure bei konstantem Volumen, der im Zertifikat für die Verwendungsbedingungen angegeben ist, muss unter Berechnung der effektiven Wärmekapazität des Kalorimeters adaptiert werden (siehe Anhang A).

6 Geräte

Die übliche Laborausrüstung und im Besonderen Folgendes.

6.1 Bombe, die dem während der Verbrennung entstehenden Druck sicher standhalten kann.

Ihre Gestaltung muss die vollständige Entnahme aller flüssigen Produkte ermöglichen.

Die Werkstoffe der Bombe müssen gegen die bei der Verbrennung entwickelten Säuren korrosionsbeständig sein.

WARNUNG — Die Teile der Bombe sind regelmäßig auf Verschleiß und Korrosion zu prüfen. Besondere Beachtung ist auf die Gewinde des Hauptverschlusses zu richten.

6.2 Kalorimetergefäß aus Metall, auf der Außenseite hochpoliert und mit ausreichendem Volumen, damit das Wasser die ebene obere Fläche der Bombe vollständig bedecken kann, während es gerührt wird.

Das Gefäß muss mit einem Sockel versehen sein, um die Bombe zentrisch zu halten und einen Wassermantel unterhalb der Bombe zu ermöglichen.

6.3 Rührgerät, das mit gleich bleibender Umlaufgeschwindigkeit betrieben wird.

Der Schaft des Rührgerätes muss ein nichtleitendes Teil unterhalb des Deckels des Wassermantels enthalten, damit die Wärmeübertragung in das oder aus dem System auf ein Mindestmaß herabgesetzt wird. Falls für das Kalorimetergefäß ein Deckel verwendet wird, muss das nichtleitende Teil oberhalb dieses Deckels stehen.

Bei isothermen und statischen Bombenkalorimetern muss die Rührgeschwindigkeit sicherstellen, dass die Länge der Hauptmesszeit (siehe 9.6) bei Bestimmungen der effektiven Wärmekapazität mit Benzoesäure (siehe Anhang A) 10 min nicht überschreitet.

6.4 Wassermantel vom adiabatischen, isothermen oder statischen Typ, der das Kalorimetergefäß mit einem Luftspalt von etwa 10 mm Stärke zwischen Gefäß und Wassermantel umschließt.

Ein adiabatischer Wassermantel muss mit Heizelektroden oder Tauchsiedern ausgestattet sein, die Energie in einer genügend großen Rate abgeben können, um die Wassertemperatur im Mantel nach dem Zünden der Ladung innerhalb einer Abweichung von 0,1 °C von der Temperatur des Kalorimetergefäßes zu halten. Im Gleichgewicht bei 25 °C darf die Temperaturdrift des Kalorimetergefäßes 0,000 5 °C/min nicht überschreiten.

ANMERKUNG 1 Bei hohen Umgebungstemperaturen sind besondere Vorsichtsmaßnahmen erforderlich.

Ein isothermer Wassermantel muss mit einer Einrichtung ausgestattet sein, die ihn auf 0,1 °C bei einer konstanten Temperatur hält.

Die Wärmekapazität eines statischen Wassermantels muss groß genug sein, um Temperaturveränderungen des Wassers in ihm zu begrenzen. Vom Zeitpunkt des Zündens der Ladung bis zum Ende der Nachmesszeit oder während 15 min Dauer, wobei die jeweils längere Dauer gilt, muss der Temperaturanstieg des Wassers im Mantel, bei einem Kühlfaktor von $d = 0,002\ 0\ \text{min}^{-1}$ (siehe 10.3), geringer als 0,16 °C sein; bei einem Kühlfaktor von $d = 0,003\ 0\ \text{min}^{-1}$ muss der Temperaturanstieg geringer als 0,11 °C sein.

ANMERKUNG 2 Bei einem isolierten Metallmantel kann dies sichergestellt werden, indem man ein Volumen von mindestens 12,5 l und einen breiten ringförmigen Mantel wählt.

6.5 Temperaturmessgerät, das Temperaturen so anzeigen kann, dass ihre Messabweichung nach deren Korrektur 0,002 °C beträgt, so dass Temperaturunterschiede von 2 °C bis 3 °C auf 0,004 °C bestimmt werden können.

Es muss durch eine nationale Prüfbehörde gegen einen bekannten Standard kalibriert sein; die Skalenabstände dürfen im Verwendungsbereich, oder bei Quecksilberthermometern aus Glas über die gesamte graduierte Skale, nicht größer als 0,5 °C sein.

Folgende Thermometerarten sind geeignet:

- a) Widerstandsthermometer mit einem Platinwiderstand, einer Widerstandsbrücke und einem Galvanometer;
- b) Quecksilberthermometer aus Glas, die die Anforderungen von ISO 651, ISO 652, ISO 1770 oder ISO 1771 erfüllen.

Zum Ablesen der Temperatur mit der erforderlichen Genauigkeit ist eine Sichtanzeige mit etwa fünffacher Vergrößerung erforderlich.

Das Vorhandensein eines mechanischen Vibrators, mit dem das Thermometer für etwa 10 s Dauer vor der Ablesung abgeklopft werden kann, um ein Stehenbleiben der Quecksilbersäule zu verhindern, ist empfehlenswert. Falls er nicht zur Verfügung steht, muss das Thermometer manuell beklopft werden, z. B. mit einem Bleistift.

6.6 Tiegel aus Quarzglas, Chromnickel oder Platin.

Der Tiegel muss einen Durchmesser von etwa 25 mm und einen ebenen Boden haben und darf nicht mehr als 20 mm hoch sein. Die Wanddicke muss bei Quarzglasiegeln etwa 1,5 mm und bei Metalliegeln etwa 0,5 mm betragen.

Für Benzoesäure sind beide festgelegten Tiegelarten geeignet. Falls nach der Verbrennung schmierige Ablagerungen oder unverbrannte Substanzen vorhanden sind, darf ein kleiner Chromnickeltiegel verwendet werden (z. B. von 0,25 mm Wanddicke, 15 mm Durchmesser und 7 mm Höhe).

6.7 Zündleitung

Als Energiezufuhr ist Wechselstrom von 6 V bis 12 V aus einem Transformator oder Gleichstrom aus Batterien zu verwenden. Das Vorhandensein eines Strommessgeräts oder eines Warnlichts zur Anzeige eines Stromflusses ist wünschenswert.

Als Zündschalter ist der federangetriebene üblich offene Typ zu verwenden.

6.8 Zusatzgeräte wie folgt.

6.8.1 Waage, mit der mindestens 3 kg auf 1 g abgewogen werden können.

6.8.2 Analysenwaage, mit einer Messgenauigkeit von 0,1 mg.

6.8.3 Brikettpresse.

6.8.4 Druckregler zur Steuerung der Füllung der Bombe mit Sauerstoff.

6.8.5 Druckmessgerät mit einem Messbereich zwischen 0 MPa und 5 MPa zur Anzeige des Drucks in der Bombe.

6.8.6 Überdruckventil oder Berstscheibe, eingestellt auf 3,5 kPa, in der Sauerstoffzufuhrleitung zur Verhinderung einer übermäßigen Füllung der Bombe.

WARNUNG — Geräte für die Verwendung von Sauerstoff unter Hochdruck müssen von Öl und Fett freigehalten werden. Das Druckmessgerät darf nicht mit flüssigen Kohlenwasserstoffen geprüft oder kalibriert werden.

6.9 Zeitmessgerät mit Minuten- und Sekundenanzeige, an einem geeigneten Ort angebracht.

Von Vorteil ist, wenn ein Gerät eingebaut ist, das in einminütigem Abstand 10 s dauernde akustische Signale abgibt.

7 Probenahme

Die Probenahme ist kein Teil des in dieser Internationalen Norm festgelegten Verfahrens. Ein zu empfehlendes Verfahren zur Probenahme ist in ISO 6497 [4] angegeben.

Es ist wichtig, dass das Laboratorium eine Probe erhält, die tatsächlich repräsentativ ist und während des Transportes oder der Lagerung nicht geschädigt oder verändert wurde.

8 Vorbereitung der Prüfprobe und der Prüfmenge

Die Prüfprobe wird nach ISO 6498 vorbereitet.

8.1 Lufttrockene Proben

8.1.1 Die Laboratoriumsprobe ist so zu mahlen, dass sie vollständig durch ein Sieb von 1 mm Lochgröße hindurchgeht.

Unmittelbar vor der Bestimmung wird die Probe durchmischt, wobei ein mechanisches Gerät vorzuziehen ist. Mittels der Brikettpresse (6.8.3) werden 0,5 g bis 5 g der Prüfprobe zu Pellets gepresst. Die Masse der Prüfmenge hängt vom kalorischen Wert und von der effektiven Wärmekapazität des Kalorimeters ab. Die Masse der Prüfmenge sollte so gewählt werden, dass der Temperaturanstieg infolge der Verbrennung zwischen 2 °C und 3 °C liegt.

Zur Verhinderung einer Flüssigkeitsaufnahme oder eines Flüssigkeitsverlustes der Prüfprobe während des Durchmischens und der Pelletherstellung sind geeignete Vorsichtsmaßnahmen zu treffen; auf diese Weise kann der Feuchtigkeitsgehalt der Prüfprobe, der kurz vorher nach 9.2 bestimmt wurde, bei weiteren Berechnungen verwendet werden. Falls dies nicht möglich ist, ist die Probe in einer dünnen Schicht für die Mindestzeit zu lagern, die erforderlich ist, damit der Feuchtigkeitsgehalt ein annäherndes Gleichgewicht mit der Atmosphäre des Laboratoriums annimmt, in dem das Bombenkalorimeter verwendet wird.

8.1.2 Bei lufttrockenen Proben mit einem Massenanteil von über 10 % Fett und bei lufttrockenen Proben, die nicht leicht pelletierbar sind, ist nach B.1 vorzugehen.

8.2 Flüssige Proben

Der Arbeitsablauf erfolgt nach B.2.

8.3 Proben von Materialien im Frischzustand

Der Arbeitsablauf erfolgt nach B.3.